

## **Polymermischung sowie deren Verwendung für Spritzgußteile**

Die Erfindung betrifft eine Polymermischung sowie deren Verwendung für Spritzgussteile.

### **Stand der Technik**

Ausgehend von der Forderung nach zunehmend geringerem Kraftstoffverbrauch ist die Automobilindustrie bestrebt, das Eigengewicht von Kraftfahrzeugen immer weiter zu verringern. Während in der Vergangenheit weitestgehend Stahlteile im Kfz-Außenbereich verbaut wurden, besteht aus ökonomischen Gründen der Wunsch, diese Elemente aus Werkstoffen mit geringerer Dichte bei gleichzeitig verringertem Fertigungsaufwand herstellen zu wollen.

Das Eigenschaftsprofil dieser Formteile ist bestimmt durch ein geringes Eigengewicht bei gleichzeitig hoher Witterungsbeständigkeit, hoher Steifigkeit, guter Schlagzähigkeit, guter Maßhaltigkeit insbesondere auch bei Erwärmung im Dauergebrauchstemperaturbereich, guter Chemikalienresistenz z. B. gegen Reinigungsmittel, guter Kratzfestigkeit und hohem Glanz.

Neben dem Defizit des Eigengewichts von Stahlblech besteht bei Einsatz dieses Werkstoffes weiterhin der Nachteil, dass die Formteile einer der Fertigung nachfolgenden Lackierung unterworfen werden müssen, um eine „Class A – Oberfläche“ zu erzielen. Zur Gewichtsabsenkung werden deshalb die Stahlbauteile zunehmend durch Kunststoffbauteile ersetzt, wobei gleichzeitig dem Wunsch der Kfz-Designer nach höheren gestalterischen Freiheitsgraden hinsichtlich der Bauteilgeometrie Rechnung getragen wird.

Anwendung in diesem Bereich fanden bislang verschiedene Thermoplaste wie z. B. PC, ASA, ASA/PC, PMMA und Glasfasergefüllte Polymere wie z. B. GF-Polyamid.

Da die Formteile in der Regel mittels Spritzgussverfahren produziert werden, besteht in Anbetracht der Bauteilgeometrie (lange Fließwege bei geringen Schichtdicken) bei Verwendung von Thermoplasten weiterhin die Forderung nach einer guten Fließfähigkeit der Kunststoffschmelze, um Ausschussteile zu vermeiden. Um dem Kfz-Hersteller eine weitgehend freie Farbwahl zu ermöglichen, sollte der Kunststoff außerdem nahezu keine Eigenfarbe bei hoher Lichttransmission besitzen.

Der Einsatz von glasfaserverstärkten Kunststoffen führt zwar zu Formteilen mit gutem mechanischen Eigenschaften, jedoch ist auch hier analog zu Stahl eine nachträgliche Lackierung erforderlich, um eine gleichmäßige, glänzende Class A – Oberflächenqualität zu erreichen.

Polycarbonat besitzt neben hoher Wärmeformbeständigkeit auch eine sehr gute Zähigkeit. Die mangelnde Witterungsbeständigkeit, die zu Vergilbung führt, und die geringe Oberflächenhärte erfordern jedoch auch hier eine Oberflächenlackierung. Weiterhin stellt die nicht ausreichende Steifigkeit dieses Werkstoffs ein Problem für die genannte Anwendung dar.

Eine gegenüber Polycarbonat verbesserte Witterungsbeständigkeit weisen thermoplastische Werkstoffe wie ASA, PMMA und Blends aus ASA mit PC auf. Bei ASA und ASA/PC reicht jedoch die Steifigkeit des Werkstoffs und die Oberflächenhärte, die in einer mangelnden Kratzfestigkeit resultiert, nicht aus, um den Anforderungen an die genannten Bauteile zu genügen.

Bei PMMA handelt es sich um einen Werkstoff, der eine hervorragende Witterungsbeständigkeit und optische Güte bei hoher Steifigkeit, hoher Oberflächenhärte, guter Wärmeformbeständigkeit und guter Schmelzefließfähigkeit besitzt. Für die genannte Anwendung ist jedoch die Zähigkeit von PMMA zu gering. Um dieses Defizit auszugleichen, kann PMMA durch Abmischung mit Schlagzähmodifikatoren, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, optimiert werden. Durch diese Modifikation wird jedoch die Wärmeformbeständigkeit und Oberflächenhärte derart verringert, dass auch schlagzähmodifiziertes PMMA den Anforderungen nicht genügt.

Es ist eine Vielzahl handelsübliche Formmassen auf Polymethylmethacrylat-Basis mit guten Materialeigenschaften bekannt.

## Aufgabe und Lösung

Viele handelsübliche Formmassen auf Polymethylmethacrylat-Basis weisen an sich bereits sehr befriedigende Materialeigenschaften auf, haben jedoch den Nachteil, daß ein Eigenschaftsprofil, welches für die Herstellung von qualitativ hochwertigen Spitzgussteilen, z. B. für Automobilaußenteile, gefordert wird, kaum in allen einzelnen Anforderungen gleichermaßen erreicht wird (siehe die Vergleichsbeispiele 4 bis 9). Dies schränkt die Möglichkeiten der Verwendung solcher Teile bisher sehr ein.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung eines thermoplastischen Werkstoffs mit ausgewogenem Eigenschaftsprofil, der die oben aufgezeigten Nachteile nicht aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine Polymermischung, die folgende Komponenten enthält

a) ein niedermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von kleiner/gleich 55 ml/g

b) ein Schlagzähmodifizierungsmittel auf Basis von vernetzten Poly(meth)acrylaten

c) ein höhermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von größer/gleich 65 ml/g und/oder

d) ein weiteres von a) verschiedenes (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von 50 bis 55 ml/g

wobei die Komponenten a), b), c) und/oder d) jeweils für sich genommen als einzelne Polymere als auch als Mischungen von Polymeren verstanden werden können,

wobei a) b) c) und/oder d) sich zu 100 Gew.-% addieren,

wobei die Polymermischung noch übliche Zusatz, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten kann und

wobei ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper gleichzeitig folgende Eigenschaften aufweist:

- I. ein Zugmodul (ISO 527) von mindestens 2600 MPa,
- II. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 109 °C,
- III. eine Schlagzähigkeit (ISO 179-2D, flatwise) von mindestens 17 KJ/m<sup>2</sup>, und
- IV. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von mindestens 1,5 cm<sup>3</sup>/10 min.

## Ausführung der Erfindung

### Die Polymermischung

Die Erfindung betrifft eine Polymermischung, die die Komponenten a), b) sowie c) und/oder d) enthält. Die Polymermischung kann somit entweder aus den Komponenten a), b) und c), oder aus den Komponenten a), b) und d) oder aus allen vier Komponenten bestehen. Die Komponenten a), b), c) und/oder d) können jeweils für sich als einzelne Polymere als auch als Mischung mehrerer Polymere der entsprechenden Definition vorliegen.

### Eigenschaften der Polymermischung

Die Komponenten a), b) sowie c) und/oder d) sind in den Mengenanteilen und in ihrer Zusammensetzung so gewählt, daß ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper gleichzeitig folgende Eigenschaften aufweist:

- I. ein Zugmodul (ISO 527) von mindestens 2600, bevorzugt mindestens 2750, besonders bevorzugt mindestens 2850 oder 3000 MPa,
- II. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 109, bevorzugt mindestens 110, insbesondere mindestens 112, z. B. von 110 bis 125 °C,
- III. eine Schlagzähigkeit (ISO 179-2D, flatwise) von mindestens 17, bevorzugt mindestens 18, 20, 25 oder 30 KJ/m<sup>2</sup>

- IV. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von mindestens 1,5, bevorzugt mindestens 1,65, 2,0 oder 3,0 cm<sup>3</sup>/10 min.

Übliche Zusatz, Hilfs- und/oder Füllstoffe sind so zu wählen, daß das oben genannte Eigenschaftsprofil möglichst nicht oder höchstens geringfügig beeinträchtigt wird.

### **Weitere Eigenschaften**

Die Komponenten a), b) sowie c) und/oder d) können weiterhin in den Mengenanteilen und in ihrer Zusammensetzung so gewählt werden, daß ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper auch zumindest einige der folgenden Eigenschaften aufweist:

#### Eigenfarbe

Lichttransmissionsgrad  $T_{D65}$  nach DIN 5033/7 von mindestens 50, bevorzugt mindestens 55 %.

#### Gelbwert

Der Gelbwert, bestimmbar nach DIN 6167 (Lichtart D65, 10° an 3 mm Schichtdicke), soll weniger als 20, bevorzugt weniger als 17 betragen.

### Chemikalienresistenz

Bruchzeit bei Benetzung der Oberfläche mit Isopropanol bei konstanter Randfaserdehnung von

- 0,39 %: > 1800 s
- 0,50 %: > 700 s

Bruchzeit bei Benetzung der Oberfläche mit Ethanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 70 : 30 bei konstanter Randfaserdehnung von

- 0,39 %: > 1800 s
- 0,50 %: > 200 s

### Oberflächenhärte

Ritzhärte nach Taber bei einer Auflagekraft von

- 0,7 N: keine Oberflächenbeschädigung detektierbar
- 1,5 N: < 2,0  $\mu\text{m}$ , bevorzugt < 1,6  $\mu\text{m}$
- 3,0 N: < 6  $\mu\text{m}$ , bevorzugt < 5  $\mu\text{m}$

### Oberflächenglanz

R (60°): > 48 %, bevorzugt > 50 %



## Mengenverhältnisse der Komponenten

Die Komponenten liegen in folgenden Mengenverhältnissen vor, die sich zu 100 Gew.-% addieren.

Komponente a) : 25 bis 75, bevorzugt 40 bis 60, insbesondere 45 bis 55 Gew.-%.

Komponente b) : 10 bis 60, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%.

Komponente c) und/oder d): 10 bis 50, bevorzugt 12 bis 40 Gew.-%.

Probekörper mit sehr hohen VET-Werten im Bereich von 116 bis 120 °C können erhalten werden wenn c) mit 30 bis 45, bevorzugt 35 bis 40 Gew.-% enthalten ist und d) bevorzugt nicht enthalten ist (siehe Beispiel 3).

Probekörper mit hohen VET-Werten, im Bereich von 114 bis 118 °C und gleichzeitig hohem Glanzgrad,  $R(60^\circ) = 48$  bis 50, können erhalten werden wenn sowohl c) und d) enthalten sind, bevorzugt in Mengenanteilen von c) mit 10 bis 15 Gew.-% und d) mit 15 bis 25 Gew.-% (siehe Beispiel 2)

Probekörper mit VET-Werten im Bereich von 109 bis 113 °C und gleichzeitig geringer Eigenfarbe, Lichttransmissionsgrad  $T_{D65}$  nach DIN 5033/7 im Bereich von 60 bis 65 %, können erhalten werden wenn d) mit 30 bis 40, bevorzugt 33 bis 38 Gew.-% enthalten ist und c) bevorzugt nicht enthalten ist (siehe Beispiel 1).

Die Polymermischung kann noch übliche Zusatz, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten.

## Herstellung der Polymermischung

Die Polymermischung kann durch trockenes Abmischen der Komponenten, die als Pulver, Körner oder bevorzugt Granulate vorliegen können, hergestellt werden.

Die Polymermischung kann auch durch Schmelzen und Vermengen der Einzelkomponenten im Schmelzezustand oder durch Schmelzen trockener Vormischungen der Einzelkomponenten zu einer gebrauchsfertigen Formmasse verarbeitet werden erfolgen. Dies kann z. B. in Ein- oder Zweischneckenextrudern erfolgen. Das erhaltene Extrudat kann anschließend granuliert werden. Übliche Zusatz, Hilfs- und/oder Füllstoffe können direkt zugemischt oder später von Endverbraucher nach Bedarf zugegeben werden.

### Komponente a)

Die Komponente a) ist ein niedermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer, charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von kleiner/gleich 55, bevorzugt kleiner/gleich 50, insbesondere 45 bis 55 ml/g.

Dies kann einem Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 95000 g/mol (Bestimmung von  $M_w$  mittels Gelpermeationschromatographie unter Bezug auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard) entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts  $M_w$  kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z.

B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Die Komponente a) ist bevorzugt ein Copolymer aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Geeignete Mengenanteile können z. B. sein:

50 bis 90, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% Methylmethacrylat,  
10 bis 20, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-% Styrol und  
5 bis 15, bevorzugt 8 bis 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid

Entsprechende Copolymere können in sich bekannter Weise durch radikalische Polymerisation erhalten werden. EP-A 264 590 beschreibt z. B. ein Verfahren zur Herstellung einer Formmasse aus einem Monomergemisch aus Methylmethacrylat, Vinylaromat, Maleinsäureanhydrid sowie gegebenenfalls aus einem niederen Alkylacrylat, bei dem die Polymerisation bis zu einem Umsatz von 50 % in An- oder Abwesenheit eines nicht polymerisierbaren organischen Lösungsmittels durchgeführt wird und bei dem die Polymerisation ab einem Umsatz von mindestens 50 % im Temperaturbereich von 75 bis 150 °C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bis zu einem Umsatz von mindestens 80 % fortgesetzt wird und anschließend die niedermolekularen flüchtigen Bestandteile verdampft werden.

In JP-A 60-147 417 wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochwärmeformbeständigen Polymethacrylat-Formmasse beschrieben, bei dem eine Monomermischung aus Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und mindestens einem Vinylaromaten in einen Polymerisationsreaktor, der für Lösungs- oder Massepolymerisation geeignet ist, bei einer Temperatur von 100

bis 180 °C eingespeist und polymerisiert wird. DE-OS 44 40 219 beschreibt ein weiteres Herstellungsverfahren.

Die Komponente a) kann z. B. hergestellt werden, indem man eine Monomermischung aus z. B. 6355 g Methylmethacrylat, 1271 g Styrol und 847 g Maleinsäureanhydrid mit 1,9 g tert.-Butylperneodecanoat und 0,85 g tert.-Butylperoxi-3,5,5-trimethylhexanoat als Polymerisationsinitiator und 19,6 g 2-Mercaptoethanol als Molekulargewichtsregler sowie mit 4,3 g Palmitinsäure versetzt. Das resultierende Gemisch kann in eine Polymerisationskammer gefüllt und z. B. 10 Minuten entgast werden. Danach kann im Wasserbad z. B. 6 Stunden bei 60°C, nachfolgend 30 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert werden. Nach etwa 30 Stunden erreicht das Polymerisationsgemisch mit etwa 126°C seine Maximaltemperatur. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat entsprechend der Komponente a) in der Polymerisationskammer noch etwa 7 Stunden z. B. bei 117°C im Luftschrank getempert.

### **Komponente b)**

Die Komponente b) ist ein Schlagzähmodifizierungsmittel auf Basis von vernetzten Poly(meth)acrylaten. Bevorzugt weist die Komponente b) einen zwei- oder dreischaligen Aufbau auf.

Schlagzähmodifizierungsmittel für Polymethacrylat-Kunststoffe sind hinlänglich bekannt. Herstellung und Aufbau von schlagzähmodifizierten Polymethacrylat-Formmassen sind z. B. in EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 EP-A 0 683 028 und US 3,793,402 beschrieben. Ein geeignetes kommerziell erhältliches Produkt ist z. B. METABLEN® IR 441 der Fa. Mitsubishi Rayon.

### Schlagzähmodifizierungsmittel

In der Polymethacrylat-Matrix sind 1 bis 30, bevorzugt 2 bis 20, besonders bevorzugt 3 bis 15, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% eines

Schlagzähmodifizierungsmittels enthalten. Diese

Schlagzähmodifizierungsmittel enthalten eine Elastomerphase, die aus vernetzten Polymerisatteilchen besteht. Das Schlagzähmodifizierungsmittel wird in an sich bekannter Weise durch Perlpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation erhalten.

Im einfachsten Fall handelt es sich um, mittels Perlpolymerisation erhältliche, vernetzte Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 50 bis 500 µm, bevorzugt 80 bis 120 µm. Diese bestehen in der Regel aus mindestens 40, bevorzugt 50 - 70 Gew.-% Methylmethacrylat, 20 bis 40, bevorzugt 25 bis 35 Gew.-% Butylacrylat sowie 0,1 bis 2, bevorzugt 0,5 bis 1 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, z. B. einem mehrfunktionellen (Meth)acrylat wie z. B. Allylmethacrylat und gegebenenfalls weiteren Monomeren wie z. B. 0 bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl(meth)acrylaten, wie Ethylacrylat oder Butylacrylat, bevorzugt Methylacrylat, oder anderen vinyllisch polymerisierbaren Monomeren wie z. B. Styrol.

Bevorzugte Schlagzähmodifizierungsmittel sind Polymerisatteilchen, die einen zwei-, besonders bevorzugt einen dreischichtigen Kern-Schale-Aufbau aufweisen und durch Emulsionspolymerisation erhalten werden können (s. z. B. EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 und EP-A 0 683 028).

Typische Teilchengrößen (Durchmesser) dieser Emulsionspolymerisate liegen im Bereich von 100 - 500 nm, bevorzugt 200 - 400 nm.

Ein dreischichtiger bzw. dreiphasiger Aufbau mit einem Kern und zwei Schalen kann wie folgt beschaffen sein. Eine innerste (harte) Schale kann z. B. im wesentlichen aus Methylmethacrylat, geringen Anteilen von Comonomeren, wie z. B. Ethylacrylat und einem Vernetzeranteil, z. B. Allylmethacrylat, bestehen. Die mittlere (weiche) Schale kann z. B. aus Butylacrylat und gegebenenfalls Styrol aufgebaut sein, während die äußerste (harte) Schale im wesentlichen meist dem Matrixpolymerisat entspricht, wodurch die Verträglichkeit und gute Anbindung an die Matrix bewirkt wird. Der Polybutylacrylat-Anteil am Schlagzähmodifizierungsmittel ist entscheidend für die schlagzähe Wirkung und liegt bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 35 Gew.-%.

### **Komponente c)**

Die Komponente c) ist eine optionale Komponente, die allein oder zusammen mit der Komponente d) vorliegen kann.

Die Komponente c) kann in der Monomerzusammensetzung mit der Komponente a) übereinstimmen. Die Herstellung kann weitgehend analog erfolgen mit dem Unterschied, daß man die Polymerisationsparameter so wählt, daß man höhermolekulare Polymerisate erhält. Dies kann z. B. durch eine Absenkung der eingesetzten Molekulargewichtsreglermenge geschehen.

Die Komponente c) ist ein höhermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer, charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von größer/gleich 65, bevorzugt 68 bis 75 ml/g.

Dies kann einem Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) von 160000 g/mol (Bestimmung von  $M_w$  mittels Gelpermeationschromatographie unter Bezug auf Polymethylmethacrylat als Eichstandard) entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts  $M_w$  kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Die Komponente c) kann in der Monomierzusammensetzung mit der Komponente a) übereinstimmen. Die Komponente c) ist bevorzugt ein Copolymer aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid.

Geeignete Mengenanteile können z. B. sein:

50 bis 90, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% Methylmethacrylat,  
10 bis 20, bevorzugt 12 bis 18 Gew.-% Styrol und  
5 bis 15, bevorzugt 8 bis 12 Gew.-% Maleinsäureanhydrid

### **Komponente d)**

Die Komponente d) ist eine optionale Komponente, die allein oder zusammen mit der Komponente c) eingesetzt / verwendet werden kann.

Die Komponente d) ist ein weiteres von a) verschiedenes (Meth)acrylat(co)polymer, charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von 50 bis 55, bevorzugt 52 bis 54 ml/g.

Dies kann einem Molekulargewicht  $M_w$  (Gewichtsmittel) im Bereich von 80.000 bis 200.000 (g/mol), bevorzugt von 100.000 bis 150.000 entsprechen. Die Bestimmung des Molekulargewichts  $M_w$  kann beispielsweise per Gelpermeationschromatographie oder per Streulichtmethode erfolgen (siehe z. B. H. F. Mark et al., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd. Edition, Vol. 10, Seiten 1 ff., J. Wiley, 1989).

Die Komponente d) ist ein Homopolymer oder Copolymer aus mindestens 80 Gew.-% Methylmethacrylat und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% weiteren mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren.

Die Komponente d) besteht zu 80 bis 100, vorzugsweise zu 90 – 99,5 Gew.-%, aus radikalisch polymerisierten Methylmethacrylat-Einheiten und gegebenenfalls zu 0 - 20, bevorzugt zu 0,5 - 10 Gew.-% aus weiteren radikalisch polymerisierbaren Comonomeren, z. B. C1- bis C4-Alkyl(meth)acrylaten, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat oder Butylacrylat. Vorzugsweise liegt das mittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Matrix im Bereich von 90.000 g/mol bis 200.000 g/mol, insbesondere 100.000 g/mol bis 150.000 g/mol.

Die Komponente d) ist bevorzugt ein Copolymer aus 95 bis 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 bis 5, bevorzugt 1 bis 4 Gew.-% Methylacrylat.

Die Komponente d) kann eine Vicat-Weichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 107, bevorzugt von 108 bis 114 °C aufweisen. Der Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) kann z. B. im Bereich von größer/gleich 2,5 cm<sup>3</sup>/10 min liegen.



## Übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe

Die Polymermischung kann in an sich bekannter Weise noch übliche Zusatz-, Hilfs- und/oder Füllstoffe, wie z. B. Thermostabilisatoren, UV-Stabilisatoren, UV-Absorber, Antioxidantien enthalten.

Für das Spritzgussverfahren sind insbesondere Gleitmittel bzw. Formtrennmittel von Bedeutung, die ein mögliches Anhaften der Polymermischung an die Spritzgussform vermindern bzw. ganz verhindern können.

Als Hilfsstoffe können demnach Gleitmittel, z. B. ausgewählt aus der Gruppe der gesättigten Fettsäuren mit weniger als  $C_{20}$ , bevorzugt  $C_{16}$  bis  $C_{18}$  Kohlenstoffatomen oder der gesättigten Fettalkohole mit weniger als  $C_{20}$ , bevorzugt  $C_{16}$  bis  $C_{18}$  Kohlenstoffatomen enthalten sein. Bevorzugt sind geringe Mengenanteile von höchstens 0,25, z. B. 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung enthalten.

Geeignet sind z. B. Stearinsäure, Palmitinsäure, technische Gemische aus Stearin- und Palmitinsäure. Weiterhin geeignet sind z. B. n-Hexadecanol, n-Octadecanol, sowie technische Gemische aus n-Hexadecanol und n-Octadecanol.

Ein besonders bevorzugtes Gleit- bzw. Formtrennmittel ist Stearylalkohol.

## Spritzgegossener Formkörper

Aus der erfindungsgemäßen Polymermischung lassen sich, in an sich bekannter Weise, im Spritzgussverfahren entsprechende spritzgegossene Formkörper herstellen.

## Verwendungen

Die Polymermischung kann zur Herstellung von spritzgegossenen Formkörpern verwendet werden, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- I. ein Zugmodul (ISO 527) von mindestens 2600, bevorzugt mindestens 2750, besonders bevorzugt mindestens 2850 MPa,
- II. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 109, bevorzugt mindestens 110, insbesondere mindestens 112, z. B. von 110 bis 118 °C,
- III. eine Schlagzähigkeit (ISO 179-2D, flatwise) von mindestens 17, bevorzugt 18 KJ/m<sup>2</sup>, und
- IV. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von mindestens 1,5, bevorzugt mindestens 1,65 cm<sup>3</sup>/10 min.

Die spritzgegossenen Formkörper können als Teile von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau verwendet werden. Typische Beispiele für Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen von Automobilen sind z. B. Spoiler, Blenden, Dachmodule oder Außenspiegelgehäuse.

## Vorteilhafte Wirkungen der Erfindung

Aus den erfindungsgemäßen Polymermischungen bzw. Formmassen lassen sich Formkörper, insbesondere Spritzgussteile, herstellen, die hohen Materialanforderungen, wie sie z. B. für Automobilaußenteile bestehen, genügen. Dabei ist es gelungen vier besonders wichtige Anforderungen, Zugmodul, Vicaterweichungstemperatur, Schlagzähigkeit, und Schmelzindex gleichzeitig in für Verarbeitung und Anwendung geeigneten Größenordnungen sicherzustellen. Insbesondere bedingt die gute Fließfähigkeit die geforderte Verarbeitbarkeit im Spritzguß auch bei anspruchsvollen Teilegeometrien. Dabei ist es überraschend, daß gleichzeitig Spritzgussteile von ausreichender Zähigkeit, hoher Witterungs- und Temperaturbeständigkeit erhalten werden können. Darüber hinaus werden noch eine Reihe von weiteren wünschenswerten Eigenschaften, wie z. B. Chemikalienresistenz, Gelbwert und Eigenfarbe in durchaus befriedigender Weise erreicht. Über das Mischungsverhältnis der Komponenten a) bis d) kann das Eigenschaftsprofil individuell auf die Anforderungen im Einzelfall eingestellt werden.

## Beispiele

### *Herstellung der Komponente a):*

Eine Monomermischung aus 6355 g Methylmethacrylat, 1271 g Styrol und 847 g Maleinsäureanhydrid wird mit 1,9 g tert.-Butylperneodecanoat und 0,85 g tert.-Butylperoxi-3,5,5-trimethylhexanoat als Polymerisationsinitiator und 19,6 g 2-Mercaptoethanol als Molekulargewichtsregler sowie mit 4,3 g Palmitinsäure versetzt.

Das resultierende Gemisch wird in eine Polymerisationskammer gefüllt und 10 Minuten entgast. Danach wird im Wasserbad 6 Stunden bei 60°C, nachfolgend 30 Stunden bei 55°C Wasserbadtemperatur polymerisiert. Nach etwa 30 Stunden erreicht das Polymerisationsgemisch mit 126°C seine Maximaltemperatur. Nach Entfernung der Polymerisationskammer aus dem Wasserbad wird das Polymerisat in der Polymerisationskammer noch 7 Stunden bei 117°C im Luftschrank getempert.

Das resultierende Copolymerisat ist klar und nahezu farblos und besitzt eine V.N. (Lösungviskositätszahl nach ISO 1628-6, 25°C, Chloroform) von 48,7ml/g. Die Fließfähigkeit des Copolymerisats wurde nach ISO 1133 bei 230°C und 3,8kg mit  $MVR = 3,27 \text{ cm}^3/10\text{min}$  bestimmt.

Die Komponente a) ist das oben beschriebene Copolymerisat aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

Als Komponente b) wurde eingesetzt: ein handelsübliches Schlagzähmodifizierungsmittel METABLEN® IR 441 der Fa. Mitsubishi Rayon.

Als Komponente c) wurde eingesetzt: Ein handelsübliches Copolymerisat aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat , 15 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid mit einer Lösungsviskositätszahl nach ISO 1628-6, 25°C, Chloroform von 68 ml/g

Als Komponente d) wurde eingesetzt: ein handelsübliches Copolymerisat aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat mit einer Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) etwa 52 bis 54 ml/g.

## **Erfindungsgemäße Beispiele 1 bis 3**

### **Beispiel 1:**

Polymermischung aus:

Komponente a): 50 Gew.-%

Komponente b): 15,6 Gew.-%

Komponente c): -

Komponente d): 34,4 Gew.-%

Gleitmittel : 0,1 Gew.-% n-Octadecanol (bezogen auf die Summe der Komponenten a) bis d))

### **Beispiel 2:**

Polymermischung aus:

Komponente a): 50 Gew.-%

Komponente b): 13 Gew.-%

Komponente c): 15 Gew.-%

Komponente d): 22 Gew.-%

### **Beispiel 3:**

Polymermischung aus:

Komponente a): 50 Gew.-%

Komponente b): 13 Gew.-%

Komponente c): 37 Gew.-%

Komponente d): -

## Vergleichsbeispiele (Vbsp. 4 – 9))

### Vergleichsbeispiel 4:

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Formmasse mit einer Matrix aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Ethylacrylat, enthaltend 34 Gew.-% eines Schlagzähmodifizierungsmittels.

### Vergleichsbeispiel 5:

Handelsübliche Formmasse aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methacrylsäure.

### Vergleichsbeispiel 6:

Handelsübliche Formmasse aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat,  $M_w$  von ca. 110.000.

### Vergleichsbeispiel 7:

Handelsübliche schlagzähmodifizierte Formmasse mit einer Matrix aus 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 Gew.-% n-Butylacrylat,  $M_w$  ca. 125.000 (g/mol), enthaltend 20 Gew.-% eines dreiphasigen Schlagzähmodifizierungsmittels.

### Vergleichsbeispiel 8:

Handelsübliche Formmasse aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat,  $M_w$  von ca. 110.000 (anderer Hersteller als Vbsp. 6)

### Vergleichsbeispiel 9:

Handelsübliche Formmasse aus 75 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid mit einer Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von 68 ml/g (entspricht der Komponente c) in den Beispielen 1 bis 3).

Eigenschaft	Bsp.1	Bsp.2	Bsp.3	Vbsp.4	Vbsp.5	Vbsp.6	Vbsp.7	Vbsp.8	Vbsp.9
Zugmodul [MPa]	2900	3000	3100	1700	3500	3300	2500	3300	3600
VET [°C]	111,5	115,8	118,5	93	121	107	105	108	119
SZ [kJ/m <sup>2</sup> ]	39	28,5	20,6	70	11	20	53	20	20
MVR [cm <sup>3</sup> /10 min]	3,5	2,3	1,7	0,8	2	2,8	0,9	3	1,2
TD65/10° [%]	63	58,5	52	90	92	92	92	92	90
Gelbwert	13,09	14,46	15,87	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Chem.resist. Isoprop. Bruchzeit bei Randfaserdehnung [s]									
0,39%	> 1800	> 1800	> 1800	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,50%	722	1345	> 1800	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Chem.resist. EtOH/Wasser Bruchzeit bei Randfaserdehnung [s]									
0,39%	> 1800	> 1800	> 1800	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
0,50%	210	777	> 1800	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ritzhärte nach Taber [µm]									
0,7 N	0	0	0	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
1,5 N	1,5	1,1	1,2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
3,0 N	4,2	3,5	3,9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Glanzgrad									
R(60°) [%]	43,4	49,1	45,8	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt



## PATENTANSPRÜCHE

1. Polymermischung, die folgende Komponenten enthält

a) ein niedermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von kleiner/gleich 55 ml/g

b) ein Schlagzähmodifizierungsmittel auf Basis von vernetzten Poly(meth)acrylaten

c) ein höhermolekulares (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von größer/gleich 65 ml/g und/oder

d) ein weiteres von a) verschiedenes (Meth)acrylat(co)polymer,

charakterisiert durch eine Lösungsviskosität in Chloroform bei 25 °C (ISO 1628 – Teil 6) von 50 bis 55 ml/g

wobei die Komponenten a), b), c) und/oder d) jeweils für sich genommen als einzelne Polymere als auch als Mischungen von Polymeren verstanden werden können,

wobei a) b) c) und/oder d) sich zu 100 Gew.-% addieren,

wobei die Polymermischung noch übliche Zusatz, Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten kann und

wobei ein aus der Polymermischung hergestellter Probekörper gleichzeitig folgende Eigenschaften aufweist:

- I. ein Zugmodul (ISO 527) von mindestens 2600 MPa,
- II. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 109 °C,
- III. eine Schlagzähigkeit (ISO 179-2D, flatwise) von mindestens 17 KJ/m<sup>2</sup>, und
- IV. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von mindestens 1,5 cm<sup>3</sup>/10 min.

2. Polymermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten in folgenden Mengenverhältnissen vorliegen und sich zu 100 Gew.-% addieren:

- a) 25 bis 75 Gew.-%
- b) 10 bis 60 Gew.-%
- c) und/oder d) 10 bis 50 Gew.-%

3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Copolymer aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid ist.

4. Polymermischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a) ein Copolymer aus

50 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat,  
10 bis 20 Gew.-% Styrol und  
5 bis 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid ist.

5. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b) einen zwei- oder dreischaligen Aufbau aufweist.

6. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) ein Copolymer aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäureanhydrid ist.

7. Polymermischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) ein Copolymer aus

50 bis 90 Gew.-% Methylmethacrylat,  
10 bis 20 Gew.-% Styrol und  
5 bis 15 Gew.-% Maleinsäureanhydrid ist.

8. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente d) ein Homopolymer oder Copolymer aus mindestens 80 Gew.-% Methylmethacrylat und gegebenenfalls bis zu 20 Gew.-% weiteren mit Methylmethacrylat copolymerisierbaren Monomeren ist.
9. Polymermischung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente d) ein Copolymer aus 95 bis 99,5 Gew.-% Methylmethacrylat und 0,5 bis 5 Gew.-% Methylacrylat ist.
10. Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Hilfsstoff ein Gleitmittel enthalten ist.
11. Polymermischung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Formtrennmittel Stearylalkohol enthalten ist.
12. Spritzgegossener Formkörper, bestehend aus einer Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung einer Polymermischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von spritzgegossenen Formkörpern, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- I. ein Zugmodul (ISO 527) von mindestens 2600 MPa,
- II. eine Vicaterweichungstemperatur VET (ISO 306-B50) von mindestens 109 °C,
- III. eine Schlagzähigkeit (ISO 179-2D, flatwise) von mindestens 17 KJ/m<sup>2</sup>, und
- IV. einen Schmelzindex MVR (ISO 1133, 230 °C / 3,8 kg) von mindestens 1,5 cm<sup>3</sup>/10 min.

14. Verwendung der spritzgegossenen Formkörper nach Anspruch 12 oder 13 als Teile von Haushaltsgeräten, Kommunikationsgeräten, Hobby- oder Sportgeräten, Karosserieteile oder Teile von Karosserieteilen im Automobil-, Schiffs- oder Flugzeugbau.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/009704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08L33/12 B29C45/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 27 769 A (ROEHM GMBH) 21 December 2000 (2000-12-21) claims; examples	1-14
A	FR 2 831 546 A (ATOFINA) 2 May 2003 (2003-05-02) claim 1; example 3	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

02/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wirth, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/009704

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19927769	A	21-12-2000	DE 19927769 A1	21-12-2000
			AT 230427 T	15-01-2003
			AU 746847 B2	02-05-2002
			AU 6687700 A	09-01-2001
			BG 106222 A	31-07-2002
			CA 2374192 A1	28-12-2000
			CN 1335872 T	13-02-2002
			CZ 20014368 A3	15-05-2002
			DE 50001014 D1	06-02-2003
			WO 0078863 A2	28-12-2000
			EP 1189987 A2	27-03-2002
			HU 0201528 A2	28-08-2002
			JP 2003503531 T	28-01-2003
			MX PA01011442 A	20-08-2003
			SK 18072001 A3	09-05-2002
			TW 527393 B	11-04-2003
FR 2831546	A	02-05-2003	FR 2831546 A1	02-05-2003
			EP 1448706 A2	25-08-2004
			WO 03037983 A2	08-05-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009704

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08L33/12 B29C45/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 27 769 A (ROEHM GMBH) 21. Dezember 2000 (2000-12-21) Ansprüche; Beispiele	1-14
A	FR 2 831 546 A (ATOFINA) 2. Mai 2003 (2003-05-02) Anspruch 1; Beispiel 3	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2260 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wirth, M



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/009704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19927769 A	21-12-2000	DE 19927769 A1	21-12-2000
		AT 230427 T	15-01-2003
		AU 746847 B2	02-05-2002
		AU 6687700 A	09-01-2001
		BG 106222 A	31-07-2002
		CA 2374192 A1	28-12-2000
		CN 1335872 T	13-02-2002
		CZ 20014368 A3	15-05-2002
		DE 50001014 D1	06-02-2003
		WO 0078863 A2	28-12-2000
		EP 1189987 A2	27-03-2002
		HU 0201528 A2	28-08-2002
		JP 2003503531 T	28-01-2003
		MX PA01011442 A	20-08-2003
		SK 18072001 A3	09-05-2002
		TW 527393 B	11-04-2003
FR 2831546 A	02-05-2003	FR 2831546 A1	02-05-2003
		EP 1448706 A2	25-08-2004
		WO 03037983 A2	08-05-2003